

3/9/1

A

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009330638

WPI Acc No: 1993-024101/ 199303

XRAM Acc No: C93-010907

Treatment of regenerated collagen providing water resistance without colouring - by using treating liq. contg. epoxy cpd. and neutral salt pref. of Gp-IA metal

Patent Assignee: KANEKA CORP (KANF )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 4352804	A	19921207	JP 91129318	A	19910531	199303 B

Priority Applications (No Type Date): JP 91129318 A 19910531

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 4352804	A	8	D01C-003/00	

Abstract (Basic): JP 4352804 A

Regenerated collagen (RC) is treated with a treating liq. contg. an epoxy cpd. and a neutral salt at a temp. equal to or lower than the temp. at which the RC begins to shrink.

Suitable epoxy cpd. is pref. glycidyl ether of polyhydric alcohol. Suitable neutral salt is that of alkali metal, e.g., NaCl, KCl or Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The pH of the treating liq. is pref. 8-13.

USE/ADVANTAGE - The treatment makes RC resistant to water without any colouring. Treated RC has low water absorbency and low shrinkage in hot water, and is used for artificial hair, fibre for fur, thread for operation, artificial gut, etc. the RC is usually made water-resistant by crosslinking to collagen using formaldehyde or alkaline chromium causing the treated RC to release formaldehyde or to be coloured depending upon the circumstances. The treatment solves this problem.

In an example, the shrinkage in 75 deg. hot water and water-absorbency of RC treated as proposed here were 2% and 103%, compared to 30% and 204% for those in the case that the epoxy cpd. was used but the neutral salt was n

Dwg.0/0

Title Terms: TREAT; REGENERATE; COLLAGEN; WATER; RESISTANCE; COLOUR; TREAT; LIQUID; CONTAIN; EPOXY; COMPOUND; NEUTRAL; SALT; PREFER; GROUP-IA; METAL

Derwent Class: A11; A96; D25; F01

International Patent Class (Main): D01C-003/00

International Patent Class (Additional): C08J-007/00; D01F-004/00; D06M-011/56; D06M-013/11; D06M-101-14

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A03-C01; A05-A01E; A12-G03; A12-S05T; D09-C01C; F03-C02A; F03-C04

Plasdoc Codes (KS): 0226 0228 0229 1282 1601 1986 2020 2198 2299 2410 2493 2524 2589 2601 2609 2667 2761 2765 2768 3251 3255

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 02& 03- 199 226 231 256 311 331 336 341 359 399 43& 473 481 516 518 53& 532 533 535 540 541 547 549 57& 604 608 643 645 720 728

Derwent Registry Numbers: 1678-U; 1706-U; 1744-U

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-352804

(43)公開日 平成4年(1992)12月7日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 1 C 3/00	C	7152-3B		
C 0 8 J 7/00	A	7258-4F		
D 0 1 F 4/00	A	7199-3B		
		7199-3B	D 0 6 M 13/18	
		7199-3B	11/04	E

審査請求 未請求 請求項の数4(全8頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平3-129318	(71)出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22)出願日	平成3年(1991)5月31日	(72)発明者	村田 照一 兵庫県高砂市西畠一丁目12-30
		(72)発明者	高田 雅彦 兵庫県加古川市平岡町高畠385-7
		(72)発明者	古川 満 兵庫県高砂市高砂町沖浜町2-63
		(72)発明者	笹山 篤 兵庫県高砂市高砂町沖浜町2-63
		(74)代理人	弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

(54)【発明の名称】 再生コラーゲンの処理方法

(57)【要約】

【目的】 脱ホルマリンや着色がなく、吸水率が小さく、しかも温・热水処理時の耐水性にすぐれた再生コラーゲンを提供すること。

【構成】 エボキシ化合物および中性塩を含有した、再生コラーゲンの収縮開始温度以下の温度の処理液で再生コラーゲンを処理することを特徴とする。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ化合物および中性塩を含有した、再生コラーゲンの収縮開始温度以下の温度の処理液で再生コラーゲンを処理することを特徴とする再生コラーゲンの処理方法。

【請求項2】 エポキシ化合物が1分子中に2以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物である請求項1記載の再生コラーゲンの処理方法。

【請求項3】 エポキシ化合物が20℃の水に対する溶解度が3重量%以上のエポキシ化合物である請求項1または2記載の再生コラーゲンの処理方法。

【請求項4】 中性塩がアルカリ金属塩である請求項1記載の再生コラーゲンの処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は再生コラーゲンの処理方法に関する。さらに詳しく述べては、頭髪、毛皮用繊維、手術糸、ガットをはじめ、不織布、フィルム、培地などとして好適に使用しうる、ほとんど着色がなく、耐水性にすぐれた再生コラーゲンの処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、再生コラーゲンの耐水性を向上させるために、コラーゲン分子が有しているアミノ基やカルボキシル基に反応性物質を作用させる方法について検討されており、このような方法としては、たとえばメチロール基を有する化合物を作用させる方法（特公昭40-9062号公報）や、ホルマリン、多官能性化合物、塩基性クロムなどで架橋させる方法（特公昭41-15258号公報、特公昭43-12633号公報、特公昭47-14021号公報）などが知られている。これらの方針は、皮革工業界で通常採用されている手段であるが、このような方法を採用したばあいには、水の存在下あるいは酸の存在下で脱ホルマリンをきたしたり、クロムを用いて架橋したときにはクロムイオンにより着色されることがあり、処理後の再生コラーゲンは、その品質が満足しうるものではないため、その用途がかなり制約されるという欠点を有していた。

【0003】 また、不溶性コラーゲンが主成分である革に触媒を用いてエポキシ処理を施し、鞣すことについて検討されているが（皮革化学、30〔4〕（1985）p.223）、再生コラーゲンに対しては、多少の架橋効果を示すものの、不溶性コラーゲンに比べて親水性が格段に大きいため、その効果は必ずしも満足しうるものではなかった。

【0004】 また、天然の蛋白繊維を改質する方法として、たとえば網にエポキシ化合物で処理を施す方法（特公昭38-25198号公報、特公昭52-38131号公報）や、羊毛をはじめとするケラチン蛋白繊維にエポキシ化合物で処理を施す方法（繊維と工業、5〔7・8〕（1972）p.370）などがあるが、これらの方法はいずれも天然繊維の防しわ、防縮に関わる品質向上を期待したものであり、

2

かかる方法を再生コラーゲンに適用したばあいには、未処理の再生コラーゲンが本来有する強伸度や脆性などの物理的性質が損われるという欠点がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明者は、前記従来技術に鑑みて脱ホルマリンや着色が防止され、温・热水処理時の耐水性を付与しうる処理方法を開発すべく鋭意研究を重ねたところ、意外なことに、エポキシ化合物と中性塩を併用し、かつ再生コラーゲンの収縮開始温度以下の温度で再生コラーゲンを処理したばあいには、前記物性が付与されることをようやく見出し、本発明を完成するにいたった。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明はエポキシ化合物および中性塩を含有した、再生コラーゲンの収縮開始温度以下の温度の処理液で再生コラーゲンを処理することを特徴とする再生コラーゲンの処理方法に関する。

## 【0007】

【作用および実施例】 本発明の再生コラーゲンの処理方法は、前記したように、エポキシ化合物および中性塩を含有した水溶液からなり、再生コラーゲンの収縮開始温度以下の温度の処理液で再生コラーゲンを処理することを特徴とするものである。

【0008】 本発明に用いられる再生コラーゲンとは、たとえば牛や豚などの動物の皮や骨などを構成している蛋白質の1種である不溶性コラーゲンをアルカリや酵素などで可溶化した可溶化コラーゲン、および酸または中性塩の水溶液で不溶性コラーゲンを抽出してえられた可溶性コラーゲンをいう。本発明においては、再生コラーゲンは、前記可溶化コラーゲンおよび可溶性コラーゲンを単独または混合して、たとえばゲル、フィルム、繊維などの目的の形態に加工して用いられる。

【0009】 なお、前記再生コラーゲンには、必要により、たとえばアルデヒド類、エポキシ類、フェノール誘導体やタンニンに代表される水酸基を有する芳香族類、N-メチロール誘導体、イソシアネート化合物、アルミニウム、クロムやジルコニウムなどで代表される金属の陽イオンなどの架橋剤で不溶化処理を施してもよい。架橋による不溶化処理を行なわなければばあいには、高濃度の塩の水溶液、水溶性アルコール類、アルデヒド類、ケトン類やそれらの水溶液で処理したり、保存したものに乾燥を施したもの用いることができる。また、さらに乾燥後に他の有機溶剤や有機溶剤の水溶液などを用いて処理したり、保存したものであってもさしつかえない。

【0010】 また、本発明においては、再生コラーゲンの目的とする形態が保持される状態であれば、たとえばポリビニルアルコール、ポリ-N-メチロールアクリルアミド、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、ポリアリルアミン、ゼラチ

ン、アルブミン、グルコース、メチルセルロースなどの水溶性高分子化合物、無機系または有機系の着色剤、安定剤などで再生コラーゲンとの相互作用がないものや比較的小さいものなどを前記再生コラーゲンに使用してもよい。

【0011】本発明に用いられるエポキシ化合物は、好ましくは親水性を有する化合物であり、かかる化合物のなかでもとくに好ましいものは、多価アルコールのグリシジルエーテルである。

【0012】前記多価アルコールのグリシジルエーテルの具体例としては、たとえばエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルなどのジグリシジルエーテル類；グリセリンポリグリシジルエーテル、ポリグリセリンポリグリシジルエーテル、ベンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテルなどがあげられるが、本発明はかかる例示のみに限定されるものではない。なお、本発明においては、これらの1分子中に2以上のエポキシ基を有するポリエポキシ化合物は、コラーゲン分子間の架橋を行ない、水に対する膨潤を抑制する傾向があるので好適に使用される。

【0013】なお、前記エポキシ化合物のエポキシ当量は、1分子あたりの反応活性点の数を考慮して500以下、好ましくは250以下、さらに好ましくは200以下であることが望ましく、また下限値にはとくに限定がない。

【0014】前記エポキシ化合物は、親水性を呈し、水に溶解するものである。前記エポキシ化合物の20°Cの水に対する溶解度は、あまりにも小さいばあいには、中性塩を含有する処理液での再生コラーゲンに対する作用が小さくなつて目的とする耐水性が付与されなくなるため、好ましくは3重量%以上、さらに好ましくは5重量%以上であり、上限値にはとくに限定がない。

【0015】なお、本発明においては、前記エポキシ化合物は、中性塩と併用されるため、該エポキシ化合物の単独使用のばあいと比べて溶解度が小さくなり、ばあいによっては処理液と相分離することがある。このばあいには、そのままの状態でまたは前記エポキシ化合物と不活性な界面活性剤を用いて懸濁液や乳化液として用いることができる。

【0016】前記エポキシ化合物の処理液における含有量は、再生コラーゲンとの反応効率の点から0.2重量%以上となるように調整されるが、反応効率と経済性の面から0.3~5重量%となるように調整されるのが好ましい。なお、含有量が5重量%をこえても本発明の目的は達成されるが、あまりにも多いばあいには、反応に関らない無駄なエポキシ化合物が多くなるため、経済性の

面から20重量%以下であるのが好ましい。

【0017】前記中性塩としては、たとえばNaCl、KCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>COONaなどに代表されるアルカリ金属塩などがあげられるが、本発明はかかる例示のみに限定されるものではなく、蛋白質を変性させない中性塩であれば他のものも使用しうる。

【0018】前記処理液中における中性塩の含有量は、その種類によって異なるので一概には決定することができないが、エポキシ化合物と再生コラーゲンの反応促進および再生コラーゲンの処理中における膨潤抑制の点から2重量%以上、好ましくは10重量%以上となるよう調整されるのが望ましい。なお、かかる含有量の上限値についてはとくに限定はなく、飽和状態であっても差し支えない。

【0019】なお、本発明においては、たとえばNa<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>、Zn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、や3級アミンなどのエポキシ付加反応に使用しうる触媒や助触媒などを処理液に配合することができるが、たとえばLiCl、CaCl<sub>2</sub>、ZnCl<sub>2</sub>、NaSCN、KSCNなどの蛋白変性剤は、処理液中に3重量%以上含有されるばあいには処理中に蛋白質の変性が促進されるため好ましくない。

【0020】前記処理液のpHは、7~13.5であるのが好ましく、より好ましくは8~13である。かかるpHは、7未満であるばあい、エポキシ化合物とアミンの反応が遅くなつて目的とする热水収縮開始温度に達しなくなり、また13.5をこえるばあい、再生コラーゲンのペプチド結合が加水分解を受けやすくなる。前記pHの調整は、必要によりアルカリや、たとえばホウ酸/水酸化ナトリウムやケイ酸/水酸化ナトリウムからなる緩衝液などを添加することにより行なえばよい。

【0021】前記処理液で再生コラーゲンを処理するときの処理液の温度は、再生コラーゲンの収縮開始温度以下であることが重要である。処理液の温度が再生コラーゲンの収縮開始温度よりも高いばあいには、処理中に再生コラーゲンに収縮が生じ、再生コラーゲンが変性する結果、物性、とくに強伸度や脆性が低下するようになる。

【0022】したがつて、再生コラーゲンが未架橋の可溶性コラーゲンや可溶化コラーゲンからなるばあいには、処理液の温度を30°C以下とし、さらに徐々に収縮が生じない範囲内で80°C程度まで加熱することができ、また再生コラーゲンがホルムアルデヒドやグルタルアルデヒドなどであらかじめ架橋処理が施されたものであるばあいには、40~60°C程度の処理液で処理を施すことができる。

【0023】処理時間は、処理温度にもよるが、1時間以上、反応効率と経済性を考慮すれば3~24時間であるのが好ましい。なお、処理温度の上昇とともに処理時間

5

の短縮を図ることができるが、このばい処理時間が24時間をこえても何ら差し支えない。

【0024】前記処理を施す方法としては、たとえば再生コラーゲンを処理液中に浸漬する方法、再生コラーゲン処理液を噴霧する方法、再生コラーゲンに処理液をコーティングする方法などがあげられるが、本発明はかかる方法によって限定されるものではない。

【0025】かくして再生コラーゲンを、該再生コラーゲンの収縮開始温度以下の温度の、エポキシ化合物および中性塩を含有した水溶液からなる処理液で処理した再生コラーゲン繊維は、ほとんど無着色の状態で温・热水処理時の収縮率の低下、吸水率の低下および温潤時の物性の向上を図ることができ、さらに架橋剤からの遊離ホルムアルデヒドによる弊害もなく、衛生面でも好ましい結果をうることができ。なお、ホルムアルデヒドやホルムアルデヒド誘導体を架橋剤として用いて処理したものは、前記したように、遊離ホルムアルデヒドにより衛生面では好ましくはないものの、さらに耐水性を向上せしめることができるので、とくに耐水性が要求される分野においては好適に使用することができる。

【0026】つぎに、本発明の再生コラーゲンの処理方法を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0027】実施例1

牛の床皮を原料とし、アルカリで可溶化した可溶化コラーゲンを乳酸水溶液で溶解し、pH3.7、コラーゲン濃度6重量%に調整した紡糸原液を減圧下で攪拌脱泡処理し、ピストン式紡糸原液タンクに移液し、さらに減圧下で静置し、脱泡を行なった。かかる原液をピストンで押出したのち、ギアポンプで定量送液し、目開き10μmの焼結フィルターで濾過後、孔径0.35mm、孔長0.5mm、孔数50の紡糸ノズルを通して、ホウ酸および水酸化ナトリウムでpHを11に調整した硫酸ナトリウム20重量%を含有してなる25℃の凝固浴へ紡出速度4m/分で吐出した。

【0028】えられた繊維を、ホウ酸および水酸化ナトリウムでpHを9に調整し、ホルムアルデヒド1重量%および硫酸ナトリウム15重量%を含有した25℃の水溶液中に浸漬したのち、4.2m/分の速度で巻取り、ついで前記水溶液と同一組成の他の25℃の水溶液に20時間浸漬して不溶化処理を行なった。

【0029】えられた繊維を水洗したのち、アミノ変性シリコーンのエマルジョンおよびブルロニック型ポリエーテル系静電防止剤からなる油剤を満たした浴槽を経て油剤を付着させ、80℃の均熱風乾燥機を用いて緊張下で乾燥させた。

【0030】つぎに、えられた再生コラーゲンの繊維を、硫酸ナトリウム15重量%およびポリグリセロールポリグリシルエーテル(エポキシ当量173、20℃の水に対する溶解度10重量%以上)1重量%を含有した40℃の水溶液からなる処理液中に20時間浸漬した。このとき、

6

処理液のpHは10.2であった。

【0031】えられた再生コラーゲンの繊維は、エポキシ処理による着色がほとんどなく、標準状態(温度20±2℃、相対湿度65±2%、以下同様)で、繊度65d、繊維強度1.9g/d、伸度17%、吸水率108%、75℃の热水収縮率3.5%であった。

【0032】なお、えられた再生コラーゲンの繊維の前記物性は、以下の方法にしたがって測定した。

#### 【0033】(イ) 繊度

10 再生コラーゲンの繊維をオートバイプロ式繊度測定器 Denier Computer(登録商標) DC-77A(サーチ(株)製)を用いて標準状態下で測定した。

#### 【0034】(ロ) 繊維強度および伸度

標準状態下にある再生コラーゲンの単繊維を万能型引張試験機、テンション(登録商標) UTM-IIIL((株)東洋ポールドウイン製)を用いて繊維強度および伸度を測定した。

#### 【0035】(ハ) 吸水率

20 再生コラーゲンの繊維を50℃の温水に30分間浸漬して充分に吸水させ、表面付着水を拭き取った後の重量(Ww)(単位g)、その後105℃の均熱オーブンで乾燥させて恒量になったときの重量(Wd)(単位g)とし、次式により求めた。

#### 【0036】

$$\text{吸水率}(\%) = \{(Ww - Wd) / Wd\} \times 100$$

#### (二) 热水収縮率

再生コラーゲンの繊維束を約3000dの繊度となるように揃えて試料長200mmにマーキングしたのち、所定の温度に調整した热水に30分間浸漬処理し、ついで50℃以下の均熱オーブン中で乾燥させて試料長(L)(単位mm)を測定し、次式により求めた。

#### 【0037】

$$\text{热水収縮率}(\%) = \{(200 - L) / 200\} \times 100$$

#### 比較例1

実施例1で80℃の均熱風乾燥機を用いて緊張下で乾燥させたえられた再生コラーゲンの繊維に、エポキシ化合物および中性塩を含有した処理液による処理を施さなかつたほかは実施例1と同様にして再生コラーゲンの繊維の物性を調べた。

40 【0038】その結果、前記再生コラーゲンの繊維の繊度は58d、繊維強度は2.2g/d、伸度は19%、吸水率は589%、また75℃の热水収縮率は54.2%であった。

【0039】実施例1および比較例1の結果から、エポキシ化合物および中性塩を含有した処理液で再生コラーゲンを処理したばいには、吸水率がいちじるしく小さくなり、しかも高温の热水収縮率がきわめて小さくなることがわかる。

#### 【0040】実施例2~6

実施例1で80℃の均熱風乾燥機を用いて緊張下で乾燥させたえられた再生コラーゲンの繊維を、グリセロールボ

7

リグリシジルエーテル（エポキシ当量141、20℃の水に対する溶解度8重量%以上）1重量%と表1に示す中性塩を含有した40℃の水溶液からなる処理液中に24時間浸漬した。このときの処理液のpHを表1に示す。

【0041】えられた再生コラーゲンの繊維は、いずれもエポキシ処理による着色がほとんどなかった。

\*

表 1

実施例番号	中性塩 (重量%)	処理液の pH	物 性	
			75℃の熱水収縮率 (%)	吸水率 (%)
2	KCl (20)	10.8	6	111
3	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (30)	13.5	5	98
4	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (8)	10.5	16	114
5	NaCl (20)	8.1	6	107
6	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (2)	9.4	13	122

【0044】表1に示した結果から、実施例2～6で処理が施された再生コラーゲンの繊維は、いずれも75℃の熱水収縮率がきわめて小さく、しかも吸水率がいちじるしく小さいものであることがわかる。

【0045】実施例7～9および比較例2

実施例1で80℃の均熱風乾燥機を用いて緊張下で乾燥させてえられた再生コラーゲンの繊維を、グリセロールポリグリシルエーテル（エポキシ当量141、20℃の水に対する溶解度8重量%以上）1重量%と表2に示す濃度※

\* 【0042】つぎに、えられた再生コラーゲンの繊維の物性として75℃の熱水収縮率および吸水率を実施例1と同様にして調べた。その結果を表1に示す。

【0043】

【表1】

表 1

※の硫酸ナトリウムを含有した40℃の水溶液からなる処理液中に18時間浸漬した。

【0046】えられた再生コラーゲンの繊維は、いずれもエポキシ処理による着色はほとんどなかった。

【0047】つぎに、えられた再生コラーゲンの繊維の物性として75℃の熱水収縮率および吸水率を実施例1と同様にして調べた。その結果を表2に示す。

【0048】

【表2】

表 2

実施例番号	硫酸ナトリウム (重量%)	物 性	
		75℃の熱水収縮率 (%)	吸水率 (%)
7	5	14	155
8	10	9	137
9	20	2	103
比較例2	0	30	204

【0049】表2に示した結果から、硫酸ナトリウムを用いれば、75℃の熱水収縮率がいちじるしく小さくなり、かつ吸水率が低下することがわかる。

【0050】実施例10～13および比較例3

実施例1で80℃の均熱風乾燥機を用いて緊張下で乾燥させてえられた再生コラーゲンの繊維を、硫酸ナトリウム15重量%と表3に示す濃度のグリセロールポリグリシルエーテル（エポキシ当量141、20℃の水に対する溶解度8重量%以上）を含有した40℃の水溶液からなる処理

液中に24時間浸漬した。

【0051】えられた再生コラーゲンの繊維は、いずれもエポキシ処理による着色はほとんどなかった。

【0052】つぎに、えられた再生コラーゲンの繊維の物性として81℃の熱水収縮率および吸水率を実施例1と同様にして調べた。その結果を表3に示す。

【0053】

【表3】

表 3

表 3

実施例番号	グリセロールポリグリシルエーテルの濃度(重量%)	物性	
		81℃の热水収縮率(%)	吸水率(%)
10	0.3	18	158
11	0.5	13	111
12	2.0	7	88
13	5.0	5	83
比較例3	0	66	438

【0054】表3に示した結果から明らかなように、グリセロールポリグリシルエーテル(エポキシ化合物)を用いて再生コラーゲンを処理すれば、81℃の热水収縮率がきわめて小さくなり、また吸水率がいちじるしく低下することがわかる。

#### 【0055】実施例14~17

実施例1で80℃の均熱風乾燥機を用いて緊張下で乾燥させてえられた再生コラーゲンの繊維を、硫酸ナトリウム15重量%と表4に示すエポキシ化合物1重量%を含有し\*

\*た40℃の水溶液からなる処理液中に24時間浸漬した。

【0056】えられた再生コラーゲンの繊維は、いずれもエポキシ処理による着色はほとんどなかった。

【0057】つぎに、えられた再生コラーゲンの繊維の物性として75℃の热水収縮率および吸水率を実施例1と同様にして調べた。その結果を表4に示す。

#### 【0058】

#### 【表4】

表 4

実施例番号	エポキシ化合物			物性	
	名 称	エポキシ当量	水に対する溶解度(重量%)	75℃の热水収縮率(%)	吸水率(%)
14	エチレングリコールジグリシルエーテル	112	10以上	3	107
15	ポリエチレングリコールジグリシルエーテル	382	10以上	8	98
16	ソルビトールポリグリシルエーテル	180	4以上	11	139
17	ポリブロピレングリコールジグリシルエーテル	180	10以上	8	189

#### 【0059】実施例18

牛皮の床皮を原料とし、アルカリで可溶化した可溶化コラーゲンを酢酸水溶液で溶解し、pH3.3、コラーゲン濃度6重量%に調整した紡糸原液を減圧下で攪拌脱泡処理し、ピストン式紡糸タンクに移液し、さらに減圧下で静置し、脱泡を行なった。かかる原液をピストンで押出したのち、ギアポンプで定量送液し、孔径10μmの焼結フィルターで濾過後、孔径0.35mm、孔長0.5mm、孔数200の紡糸ノズルを通して、ホウ酸および水酸化ナトリウムでpHを11に調整した硫酸ナトリウム20重量%を含有してなる25℃の凝固浴へ紡出速度5m/分で吐出した。

【0060】えられた繊維を、ホウ酸および水酸化ナトリウムで、pHを9に調整し、硫酸ナトリウム20重量%を含有した25℃の水溶液中に浸漬したのち、5.2m/分の

速度で巻取り、ついで前記水溶液と同一組成の他の25℃の水溶液に2時間浸漬した。

【0061】つぎに、えられた再生コラーゲンの繊維を、硫酸ナトリウム15重量%およびグリセロールポリグリシルエーテル(エポキシ当量141、20℃の水に対する溶解度10重量%以上)1重量%を含有した30℃の水溶液中からなる処理液中に24時間浸漬した。このとき、処理液のpHは9.9であった。

【0062】えられた再生コラーゲンの繊維は、エポキシ処理による着色がほとんどなく、標準状態で繊度63d、繊維強度2.1g/d、伸度15%、吸水率110%、75℃の热水収縮率3.5%であった。

#### 【0063】比較例4

実施例18において、エポキシ化合物および中性塩を含有

した処理液で処理する前に、緊張下で室温中で風乾させた。この繊維の物性を調べたところ、標準状態で纖度61d、纖維強度2.3g/d、伸度18%を示したが、吸水率および热水収縮率は、繊維が膨潤ゲル化し、溶解したため測定することができなかった。

## 【0064】実施例19~21

牛皮の床皮を原料とし、アルカリで可溶化した可溶化コラーゲンを表5に示す濃度のポリアリルアミン塩酸塩水溶液で溶解し、pH3.5、コラーゲン濃度6重量%に調整した紡糸原液を減圧下で攪拌脱泡処理し、ピストン式紡糸タンクに移液し、さらに減圧下で静置し、脱泡を行なった。かかる原液をピストンで押出したのち、ギアポンプで定量送液し、孔径10μmの焼結フィルターで濾過後、孔径0.35mm、孔長0.5mm、孔数50の紡糸ノズルを通して、ホウ酸および水酸化ナトリウムでpHを11に調整した硫酸ナトリウム20重量%およびホルムアルデヒド1重量%を含有してなる25℃の凝固浴へ紡出速度8m/分で吐出\*

表

\*出して巻き取り、さらに空中で5%の延伸を行なってえられた繊維を水洗した。

【0065】つぎに、えられた繊維をアミノ変性シリコーンのエマルジョンおよびブルロニック型ポリエーテル系静電防止剤からなる油剤を満たした浴槽を経て油剤を付着させ、80℃の均熱風乾燥機を用いて緊張下で乾燥させた。

【0066】つぎに、えられた再生コラーゲンの繊維を、硫酸ナトリウム15重量%およびグリセロールポリグリシルエーテル（エボキシ当量141、20℃の水に対する溶解度10重量%以上）1重量%を含有した40℃の水溶液からなる処理液中に24時間浸漬した。

【0067】えられた再生コラーゲンの繊維は、いずれもエボキシ処理による着色はほとんどなく、表5に示した物性を有していた。

## 【0068】

## 【表5】

5

実施例番号	ポリアリルアミン塩酸塩の添加量(重量%)	処理液のpH	物性	
			75℃の热水収縮率(%)	吸水率(%)
19	5	9.9	1.5	118
20	10	10.9	2.8	107
21	20	11.2	8.0	98

## 【0069】実施例22

牛皮の床皮を原料とし、アルカリで可溶化した可溶化コラーゲンを乳酸水溶液で溶解し、pH3.3、コラーゲン濃度6.8重量%に調整した紡糸原液を減圧下で攪拌脱泡処理し、ピストン式紡糸タンクに移液し、さらに減圧下で静置し、脱泡を行なった。かかる原液をピストンで押出したのち、ギアポンプで定量送液し、孔径10μmの焼結フィルターで濾過後、孔径0.35mm、孔長0.5mm、孔数200の紡糸ノズルを通して、ホウ酸および水酸化ナトリウムでpHを11に調整した硫酸ナトリウム20重量%を含有してなる25℃の凝固浴へ紡出速度5m/分で吐出した。

【0070】えられた繊維を、ホウ酸および水酸化ナトリウムでpHを9に調整し、硫酸ナトリウム20重量%を含有した25℃の水溶液中に浸漬したのち、5.2m/分の速度で巻取り、40℃の均熱風乾燥機を用いて緊張下で乾燥させた。

【0071】つぎに、えられた再生コラーゲンの繊維を、硫酸ナトリウム15重量%およびグリセロールポリグリシルエーテル（エボキシ当量141、20℃の水に対する溶解度10重量%以上）1重量%を含有した水溶液からなる処理液中に30℃で2時間、ついで50℃で2時間、さらに60℃で2時間と温度をあげて計6時間処理を行なっ

た。このときの処理液のpHは9.7であった。

【0072】えられた再生コラーゲンの繊維は、いずれもエボキシ処理による着色はほとんどなく、吸水率は113%、75℃の热水収縮率は11%であった。

## 【0073】実施例23

牛皮の床皮を原料とし、アルカリで可溶化した可溶化コラーゲンを乳酸水溶液で溶解し、pH3.6、コラーゲン濃度7.7重量%に調整した紡糸原液を減圧下で攪拌脱泡処理し、ピストン式紡糸タンクに移液し、さらに減圧下で静置し、脱泡を行なった。かかる原液をピストンで押出したのち、ギアポンプで定量送液し、孔径10μmの焼結フィルターで濾過後、孔径0.08mm、孔長0.5mm、孔数200の紡糸ノズルを通して、ホウ酸および水酸化ナトリウムでpHを11に調整した硫酸ナトリウム17重量%を含有してなる25℃の凝固浴へ紡出速度6m/分で吐出した。

【0074】えられた繊維を、ホウ酸および水酸化ナトリウムで、pHを9に調整し、硫酸ナトリウム20重量%を含有した25℃の水溶液中に浸漬したのち、7.2m/分の速度で巻取った。

【0075】つぎに、えられた再生コラーゲンの繊維を、硫酸ナトリウム15重量%およびグリセロールポリグリシルエーテル（エボキシ当量165、20℃の水に対す

13

る溶解度7重量%以上)1重量%を含有した水溶液からなる処理液中に30℃で2時間、40℃で2時間、50℃で2時間、さらに60℃で2時間浸漬して計8時間処理を施した。このときの処理液のpHは9.5であった。

【0076】えられた再生コラーゲンの繊維は、いずれもエボキシ処理による着色はほとんどなく、標準状態で繊度3.8d、繊維強度2.5g/d、伸度20%、吸水率124%、75℃の热水収縮率は7%であった。

【0077】

【発明の効果】本発明の処理方法によれば、処理剤による着色がほとんどなく、かつ従来の方法よりも热水収縮

14

率および吸水性が同時に改善された再生コラーゲンがえられる。

【0078】また、本発明の処理方法では、ホルマリンを必要としないため、製造の際および処理後の取り扱い上の衛生面にすぐれるという効果を奏する。

【0079】したがって、本発明の処理方法による処理が施された再生コラーゲンは、たとえば頭髪、毛皮用繊維、手術糸、ガットなどをはじめ、不織布、フィルム、培地などに用いられる繊維として好適に使用しうるものである。

## 【手続補正書】

【提出日】平成3年7月5日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】前記処理を施す方法としては、たとえば再生コラーゲンを処理液中に浸漬する方法、再生コラーゲンに処理液を噴霧する方法、再生コラーゲンに処理液をコーティングする方法などがあげられるが、本発明はかかる方法によって限定されるものではない。

フロントページの焼き

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>  
D 0 6 M 11/56  
13/11  
// D 0 6 M 101:14

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所